

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-107534

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
G02B 5/22
G03F 7/004
G03F 7/40
H01L 27/14

(21)Application number : 2000-303236

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.2000

(72)Inventor : FUKUYOSHI KENZO
ISHIMATSU TADASHI
KITAMURA TOMOHITO

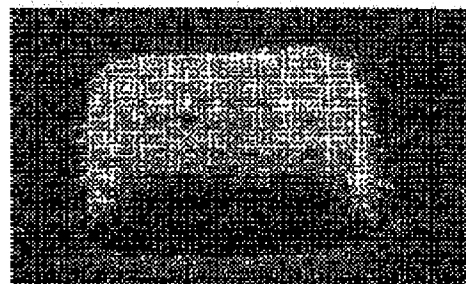
(54) METHOD FOR MANUFACTURING COLOR IMAGING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a color imaging device by which a pattern shape (three-dimensional shape) is not collapsed by a film hardening treatment and a pattern width is not widened in the lateral direction even when the pattern of a color filter is a fine pattern of $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ or less.

SOLUTION: In a method for manufacturing a color imaging device by using a plurality of light receiving elements and pigments disposed at the light incident side of each light receiving element, exposure to ultraviolet ray is performed between development and film hardening in a process for at least providing a magenta color filter.

マゼンタ
紫外線露光処理後に硬膜処理



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a color imaging device performing ultraviolet-rays-exposure processing between a development of a process characterized by comprising the following, and dura mater processing. Two or more photo detectors.

In a manufacturing method of a color imaging device using paints formed in the light incidence side of each photo detector, it is a magenta light filter at least.

[Claim 2]A manufacturing method of the color imaging device according to claim 1, wherein magenta pigments used for said magenta light filter are paints of rhodamine structure.

[Claim 3]A manufacturing method of the color imaging device according to claim 2, wherein paints of said rhodamine structure are C.I.Pigment Red Rhodamine.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the image sensor represented by C-MOS, CCD, etc.

It is related with the manufacturing method of the complementary color system color imaging device which has an effect in the improvement in sensitivity especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The field (opening) which contributes to the photoelectric conversion of image sensors, such as CCD, will be restricted to about 20 to 40% to the whole surface product, although it is dependent also on element size or a pixel number. As for an opening being small, since it leads to sensitivity lowering as it is, in order to compensate this, it is common to form the micro lens for condensing on a photo detector. It is impossible however, to obtain sufficient sensitivity only by the condensing effect of a micro lens with progress of high-pixel[highly-minute-izing and]-izing.

[0003] As for colorization of an image sensor, it is common to be carried out by allocating the primary color light filter of B (blue), G (green), and R (red) on that photo detector, respectively, and the colorized image sensor separates the color with this light filter. Although the ease of color separation and good color reproduction were obtained by using this primary color light filter, the light filter of B (blue), G (green), and R (red) had only the transmission region of the light in the narrow range near dominant wavelength, respectively, and was set to one of the causes of sensitivity lowering.

[0004] Drawing 3 is a fragmentary sectional view showing an example of such an image sensor. As shown in drawing 3, an image sensor on the surface A photo detector (37), a light shielding layer (36), On the semiconductor substrate (38) in which the barrier film (39) etc. were formed, a flattening layer (34), a primary color light filter (33B, 33G, 33R), a flattening layer (35), and a micro lens (30) are formed one by one. The primary color light filter (33B, 33G, 33R) which constitutes the image sensor shown in drawing 3 has the spectral characteristic as shown in drawing 4, for example.

As for each light filter, light penetrates the field of abbreviated 1 / 3 of 400-700 nm of wavelength areas.

[0005] On the other hand, in the highly minute image sensor, Y (yellow) of the complementary color as shown in drawing 5, M (magenta), and C (cyanogen) have been used more often. This complementary color is equivalent to the complementary color of B (blue), G (green), and R (red), and in the light filter (light filter using a complementary color pigment) of the complementary color. In order that light may penetrate the field of abbreviated 2 / 3 of 400-700 nm of wavelength areas unlike a primary color light filter, a light filter twice [abbreviated 2] the sensitivity of primary color will be obtained. In the highly minute image sensor called 3 million pixels and 6 million pixels and the low cost (as many elements of small chip as possible are taken) image sensor which aims at a cost cut by multiple attachment to a semiconductor wafer, it is tended to adopt the light filter of the complementary color.

[0006] Coloring matter is dyed by distribution, and a primary color light filter and the light filter of the complementary color dye organic resin organic resin with high transmissivity with coloring matter, and acquire the target spectral characteristic (amorous glance). It is common to these organic resin to give photosensitivity and alkali development property and to form the light filter of each color with the publicly known photolithographic method. The light filter of three colors thru/or four colors is usually adopted as a color imaging device in many cases. The formation process of the light filter of each color performs dura mater processing at the temperature of about 150 ** - 230 ** through exposing treatment and a development, respectively. This dura mater processing is processing which stiffens the pattern of a light filter and performs the improvement and the adhesive improvement in tolerance. Laminating is common after these light filters form a passivation film and a flattening film on the silicon substrate of 6 inches in which semiconductor DEHANAISU, such as a photo detector, was formed, or 8 inch diameters. The development which a semiconductor device makes easy the output from a photo detector besides a photo detector, and incorporates a peripheral circuit for a miniaturization is also

progressing.

[0007]As a method of manufacturing a light filter using organic resin and coloring matter, it can roughly classify into a staining technique (resin is dyed by a color), and a pigment dispersion method (paints are distributed to resin). A color tends to acquire the spectral characteristic with high comparatively high transmissivity and flexibility (amorous glance). Although paints (organic color) are not this point and how much so good, they have heat resistance higher than a color and high lightfastness, and are advantageous in respect of the reliability of user-friendliness or an image sensor. The image sensor was recently carried in the digital camera of PDA (a personal youth's information terminal), and an outdoor type way, the video camera, the cellular phone, etc. more often, and, for this reason, the light filter using paints with high reliability including lightfastness is being used more often gradually.

[0008]Now, as for the pattern of the light filter formed on a photo detector, the detailed pattern (5 micrometers x 5 micrometers, or 3 micrometers x 3 micrometers or less) is demanded with progress of high-pixel[highly-minute-izing and]-izing. In such a detailed pattern, by the pattern (10 micrometers x 10 micrometers) or a comparatively large pattern (100 micrometers – about 300 micrometers like LCD (liquid crystal display)). Collapse of the pattern shape at the time of the dura mater processing which forms the light filter which hardly became a problem (cubic shape) has posed a big problem.

[0009]for example, although drawing 7 shows the pattern shape after the size of about 4 micrometers x 4 micrometers, and the development of a magenta light filter of about 1 micrometer of thickness (before dura mater processing), the size called it about 4 micrometers x 4 micrometers — though detailed, comparatively good square shape is held. However, if dura mater processing of the pattern is carried out at 200 **, as shown in drawing 9, pattern shape (cubic shape) will collapse, and it is checked that pattern width spreads in a transverse direction simultaneously.

[0010]although, as for this tendency, there are some differences by a color others — the light filter of a color is also the same. Although the cyanogen light filter was shown in drawing 11 and the pattern shape after dura mater processing of a yellow light filter was shown in drawing 13, collapse of a magenta light filter and similar pattern shape is accepted. There is a difference by a color, and in the complementary color of cyanogen, magenta, and yellow, the collapse grade of the pattern shape by dura mater processing has the largest grade of collapse of a magenta light filter, and is a problem in respect of accuracy reservation. These differences can be checked by comparison of drawing 9, drawing 11, and drawing 13.

[0011]It is necessary to secure 0.1 micrometer and a very narrow gap for the gap between the patterns of a light filter depending on 1 micrometer or less and the case in the pattern of a light filter as detailed as 5 micrometers x 5 micrometers, or 3 micrometers x 3 micrometers or less. However, when collapse occurred in the pattern shape (cubic shape) of such a detailed light filter, there was a fault derived on many problems, such as a fall of color purity which comes from the problem, the poor pattern alignment accuracy, and color filter film thickness of mixed colors shifting from a designed value. The effect is high when the light filter of the complementary color is adopted as improvement in sensitivity of an image sensor, as mentioned above. However, among the complementary color, with the magenta light filter, as shown in drawing 9, especially collapse of the pattern shape by dura mater processing was large, and the insufficient place was among the image sensors which are a high definition and a high pixel.

[0012]Since the range of the complementary color pigment which can be chosen was very narrow on the other hand when it became a complementary color pigment used for the light filter of the complementary color, it was hard to obtain the complementary color pigment which has the outstanding spectral characteristic, and the color reproduction nature outstanding as an image sensor with which this adopted the light filter of the complementary color had been set to one of the reasons for a stake to obtain. Especially the magenta pigment called PINK-E which the spectral characteristic (amorous glance) of magenta is insufficient, for example, is shown in drawing 6 had the low transmissivity by the side of short wavelength (400–500 nm), and it suited to the tendency to lose color balance. When it became a color used for the light filter of the complementary color, like the color used for a primary color light filter as mentioned above, also in magenta, lightfastness was very scarce and insufficient for the use of PDA, a digital camera, etc. in which high reliability is searched for.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Even if the pattern of a light filter is a detailed pattern (3 micrometers x 3 micrometers or less), this invention, Let it be SUBJECT to provide the manufacturing method of a color imaging device without the thing in which pattern shape (cubic shape) does not collapse by dura mater processing by the pattern formation process of the light filter and which pattern width spreads in a transverse direction simultaneously. Let it be SUBJECT to provide the manufacturing method of the above-mentioned color imaging device using the magenta pigment which excelled conventional magenta dye in the point of the spectral characteristic and lightfastness.

[0014]

[Means for Solving the Problem]A manufacturing method of a color imaging device, wherein this invention performs ultraviolet-rays-exposure processing between a development of a process characterized by comprising

the following, and dura mater processing.

Two or more photo detectors.

In a manufacturing method of a color imaging device using paints formed in the light incidence side of each photo detector, it is a magenta light filter at least.

[0015]In a manufacturing method of a color imaging device by the above-mentioned invention, this invention is a manufacturing method of a color imaging device, wherein magenta pigments used for said magenta light filter are paints of rhodamine structure.

[0016]In a manufacturing method of a color imaging device by the above-mentioned invention, this invention is a manufacturing method of a color imaging device, wherein paints of said rhodamine structure are C.I.Pigment Red Rhodamine.

[0017]

[Embodiment of the Invention]The manufacturing method of the color imaging device by this invention is explained based on the embodiment below. Drawing 1 is a fragmentary sectional view showing one example of the color imaging device manufactured by the manufacturing method of the color imaging device by this invention.

[0018]As shown in drawing 1, a color imaging device on the surface A photo detector (17), A flattening layer (14), the light filter (13Y, 13M, 13C) of the complementary color, a flattening layer (15), and a micro lens (10) are formed one by one on the semiconductor substrate (18) in which a light shielding layer (16), a barrier film (19), etc. were formed. In the color imaging device shown in drawing 1, the light filter (13Y, 13M, 13C) of the complementary color is allocated in order of C (cyanogen), Y (yellow), and M (magenta) using each complementary color pigment.

[0019]Reverse may be sufficient as a formation order of C (cyanogen) and Y (yellow) allocated on a photo detector in this invention. The color of W (white), G (green), and others other than the three above-mentioned color may be added. The percentage of each color and arrangement may be changed for the purpose. For example, many G (green) may be added, and it may put in by turns in checkers, and may allocate in an every two colors group. the case where a photo detector is CCD — G (green) — in addition, C (cyanogen), Y (yellow), and M (magenta) 4 colors — the shape of Masakata — four-piece combination — it is good also considering this as stroke matter (a photo detector is four pieces). Or G (green) may be created by the color pile of two colors of C (cyanogen) and Y (yellow).

[0020]The shape of polygons, such as a quadrangle and a hexagon, or circular, a stripe, and others may be sufficient also as pattern shape. In the case of a photo detector with a coarse picture element pitch and a large numerical aperture, or a high photo detector with remarkable light-receiving sensitivity, the composition of having excluded the micro lens may be used. The composition of having excluded a part of flattening layer may be used, and it may be the composition which inserted other optical-functions elements, such as an inner layer lens, in the micro-lens lower part conversely.

[0021]In this invention, ultraviolet-rays-exposure processing is performed between a development and dura mater processing. By performing this ultraviolet-rays-exposure processing, collapse of the pattern shape (cubic shape) of the light filter by dura mater processing can be prevented. Usually, in order to secure the shape after good development in the pattern formation in the photolithographic method of the light filter for image sensors, it becomes a light exposure of the eye fewer than the light exposure for obtaining sufficient photo-curing for how many minutes. That is, since light or photo-curing spreads even outside effective patterns and expansion (a pattern becomes large from a designed size) of a pattern dimension arises simultaneously with the defect of pattern shape in sufficient light exposure, it is not desirable. That is, since priority is given to pattern formation, it becomes a light exposure of an inevitable a little few eye. Although the influence by the pattern of a big light filter (10 micrometers x not less than 10 micrometers) with big a light exposure being a little few eye does not become, in the pattern of a detailed light filter (10 micrometers x 10 micrometers or less with narrow tolerance level), it leads to collapse of the pattern shape by dura mater processing.

[0022]The characteristic of the color resist which uses the light exposure of the ultraviolet-rays-exposure processing after a development, That is, since it is based on an initiator, polymer, a monomer, a dispersing agent, a distributed auxiliary agent, a hardening agent, a paints kind, a solvent, etc. which constitute color resist, it is not decided uniquely, but it is 5mJ/cm²–1000mJ/cm². A grade or the light exposure beyond this may be sufficient. When a throughput is taken into consideration, the range of 40mJ/cm² – 200 mJ/cm² is preferred. The ultraviolet rays to be used are the independence of i line, g line, h line, and an excimer, such combination, ultraviolet rays of the large wavelength band containing these ultraviolet areas, etc., are doubled with the characteristic of color resist and chosen suitably. By ultraviolet-rays-exposure processing after such a development, the good light filter which does not have collapse in pattern shape (cubic shape) can be obtained.

[0023]In [although it is preferred that ultraviolet-rays-exposure processing after such a development is performed in the pattern formation process of the light filter of each color] the pattern of a magenta light filter as mentioned above, From a remarkable thing, the effect is performed at least in the pattern formation process of a magenta light filter.

[0024]This invention persons found out wholeheartedly that the paints (what was insolubilized) of RO 1 DAMIN structure excelled conventional magenta dye in the point of the spectral characteristic and lightfastness about the magenta pigment as a result of examination among the complementary color pigments used for the light filter of the above-mentioned and the complementary color. The data of the light filter of the rhodamine paints which this invention persons manufactured was shown in drawing 14. Although the reference of the solid line expresses the spectral characteristic before performing a radiationproofing test, the transmissivity by the side of short wavelength (400–500 nm) is high, and having the spectral characteristic outstanding as a magenta pigment is shown. Although the dotted line expressed the spectral characteristic after performing a radiationproofing test, having high lightfastness was shown in spite of a severe radiationproofing test called 10 million lx-hr.

[0025]Although drawing 15 expresses the spectral characteristic of the light filter which made acrylic resin distribute C.I.Pigment Red Rhodamine which is the rhodamine paints which this invention persons chose, The transmissivity by the side of short wavelength (400–500 nm) is high, and having the spectral characteristic outstanding as a magenta pigment is shown.

[0026]

[Example]Hereafter, the manufacturing method of the color imaging device by this invention is explained in detail. <Example 1> drawing 2 (b) – (**) are the explanatory views showing the example of the manufacturing method of the color imaging device by this invention at process order. First, on the semiconductor substrate (28) in which the photo detector (27), the light-shielding film (26), and the barrier film (protective film) (29) were formed, the spin coat of the transparent resin of thermosetting acrylic was carried out, dura mater processing was carried out and the flattening layer (24) was provided. (Drawing 2 (**))

[0027]Next, as shown in the drawing 2 (**), the cyanogen light filter (21) of one amorous glance was formed by 0.9 micrometer of thickness with the photolithographic method. 80 ** was used for the prebake after spreading, and exposure used organic alkali for 200mJ/cm² and a development. After the development, ultraviolet-rays-exposure processing of 40 mJ/cm² was performed, and postbake for 200 ** and 5 minutes (dura mater processing) was performed continuously. Next, as shown in the drawing 2 (**), the yellow light filter (22) of two amorous glance was formed like the above-mentioned cyanogen light filter (21). The light exposure of the ultraviolet-rays-exposure processing after a development was set to 80 mJ/cm². Postbake (dura mater processing) conditions are the same as the conditions in the case of a cyanogen light filter. Next, the magenta light filter (23) was formed in the same process as the above-mentioned yellow light filter as a final color.

(Drawing 2 (**))

[0028]As shown in the drawing 2 (**), after forming the flattening layer (25) by transparent resin, heat flow nature using the novolac system photopolymer which it has The same photolithographic method as the above, A 180 ** heat flow process and 200 ** dura mater processing were added, the micro lens (20) was formed, and the color imaging device was obtained. The place which observed the pattern shape of the light filter made with the manufacturing method by the above and this invention with the electron microscope, As shown in drawing 8, drawing 10, and drawing 12, the magenta light filter, the cyanogen light filter, and the yellow light filter were able to secure the good pattern shape of about 4 micrometers x 4 micrometers.

[0029]

[Effect of the Invention]In this invention, ultraviolet-rays-exposure processing is performed in the manufacturing method of a color imaging device using the paints formed in the light incidence side of two or more photo detectors and each photo detector between the development of the process of providing a magenta light filter at least, and dura mater processing.

Therefore, even if the pattern of a light filter is a detailed pattern (3 micrometers x 3 micrometers or less), It becomes a manufacturing method of a color imaging device without the thing in which pattern shape (cubic shape) does not collapse by dura mater processing by the pattern formation process of the light filter and which pattern width spreads in a transverse direction simultaneously.

[0030]In this invention, the magenta pigment used for a magenta light filter is the paints of rhodamine structure, or C.I.Pigment Red Rhodamine in the manufacturing method of the above-mentioned color imaging device. Therefore, it becomes a manufacturing method of a color imaging device using the magenta pigment which excelled conventional magenta dye in the point of the spectral characteristic and lightfastness.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-107534

(P2002-107534A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	7-33-1 [*] (参考)
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	2 H 0 2 5
5/22		5/22	2 H 0 4 8
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	2 H 0 9 6
7/40		7/40	4 M 1 1 8
H 0 1 L 27/14		H 0 1 L 27/14	D
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-303236(P2000-303236)

(22) 出願日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 福吉 健哉

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 石松 忠

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 北村 智史

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラー撮像素子の製造方法

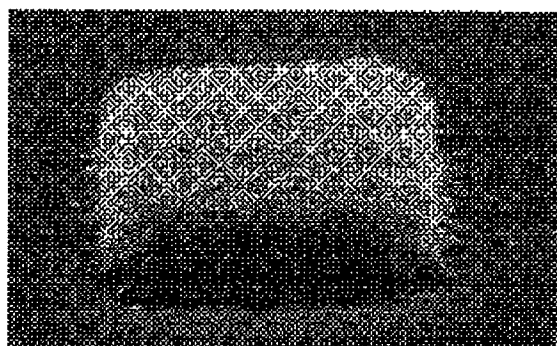
(57) 【要約】

【課題】 カラーフィルタのパターンが $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 以下の微細なパターンであっても、硬膜処理によってパターン形状（立体形状）が崩れることのない、同時に横方向にパターン幅が広がることのないカラー撮像素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 複数の受光素子と、各受光素子の光入射側に設けられた顔料を用いたカラー撮像素子の製造方法において、少なくともマゼンタカラーフィルタを設ける工程の現像処理と硬膜処理の間に紫外線露光処理を行うこと。

マゼンタ

紫外線露光処理後に硬膜処理



(2)

特開2002-107534

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】複数の受光素子と、各受光素子の光入射側に設けられた顔料を用いたカラー撮像素子の製造方法において、少なくともマゼンタカラーフィルタを設ける工程の現像処理と硬膜処理の間に紫外線露光処理を行うことを特徴とするカラー撮像素子の製造方法。

【請求項2】前記マゼンタカラーフィルタに用いるマゼンタ顔料が、ロータミン構造の顔料であることを特徴とする請求項1記載のカラー撮像素子の製造方法。

【請求項3】前記ロータミン構造の顔料が、C. I. Pigment Red Rhodamineであることを特徴とする請求項2記載のカラー撮像素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、C-MOS、CCDなどに代表される撮像素子に関するものであり、特に、感度向上に効果のある補色系カラー撮像素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】CCDなどの撮像素子の光電変換に寄与する領域（開口部）は、素子サイズや画素数にも依存するが、その全面積に対し20～40％程度に限られてしまう。開口部が小さいことは、そのまま感度低下につながるため、これを補うために受光素子上に集光用のマイクロレンズを形成することが一般的である。しかし、高精細化、高画素化の進展とともにマイクロレンズの集光効果のみでは、十分な感度を得られなくなってきた。

【0003】また、撮像素子のカラー化は、その受光素子上にB（青）、G（緑）、R（赤）の原色のカラーフィルタをそれぞれ配設することによって行われるのが一般的であり、カラー化された撮像素子はこのカラーフィルタで色分解をする。この原色のカラーフィルタを用いることにより、色分解の容易さと良好な色再現が得られるものの、B（青）、G（緑）、R（赤）のカラーフィルタは、それぞれ主波長付近の狭い範囲での光の透過領域しかなく感度低下の原因の一つとなっていた。

【0004】図3は、このような撮像素子の一例を示す部分断面図である。図3に示すように、撮像素子は、その表面に受光素子（37）、遮光層（36）、バリアー膜（39）などが形成された半導体基板（38）上に、平坦化層（34）、原色のカラーフィルタ（33B、33G、33R）、平坦化層（35）、マイクロレンズ（30）が順次形成されたものである。図3に示す撮像素子を構成する原色のカラーフィルタ（33B、33G、33R）は、例えば、図4に示すような分光特性を有しており、各々のカラーフィルタは波長領域400～700nmの略1/3の領域を光が透過するものであ

2

示すような補色のY（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）を用いることが多くなってきた。この補色は、B（青）、G（緑）、R（赤）の補色に相当し、補色のカラーフィルタ（補色顔料を用いたカラーフィルタ）では、原色のカラーフィルタと異なり波長領域400～700nmの略2/3の領域を光が透過するため、原色のカラーフィルタの略2倍の感度を得られることになる。300万画素、600万画素と言った高精細撮像素子、及び、半導体ウェハーに多面付けでコストダウンを狙う低コスト（小さいチップの素子をできるだけ多くとる）撮像素子では、補色のカラーフィルタを採用する方向にある。

【0006】原色のカラーフィルタ、補色のカラーフィルタともに、透過率の高い有機樹脂に色素を分散、或いは有機樹脂を色素で染色して目的の分光特性（色目）を得る。これら有機樹脂には、感光性とアルカリ現像性をもたせ、公知のフォトリソグラフィ法で各色のカラーフィルタを形成することが一般的である。カラー撮像素子には、通常3色ないし4色のカラーフィルタが採用されることが多い。各色のカラーフィルタの形成工程は、それぞれ露光処理、現像処理を経て、およそ150℃～230℃の温度で硬膜処理を行う。この硬膜処理はカラーフィルタのパターンを硬化させ、耐性の向上及び接着性の向上を行う処理である。なお、これらカラーフィルタは、受光素子など半導体デバイスが形成された6インチや8インチ径のシリコン基板上に、パッシベーション膜や平坦化膜を形成したのち、積層されることが一般的である。半導体デバイスは、受光素子の他、受光素子からの出力を容易とし、また小型化のために、周辺回路を組み込む開発も進んでいる。

【0007】有機樹脂と色素を用いてカラーフィルタを製造する方法としては、大きく染色法（染料により樹脂を染色）と顔料分散法（顔料を樹脂に分散）に分類できる。染料は、比較的高い透過率と自由度の高い分光特性（色目）を得やすい。顔料（有機顔料）は、この点、いくらか見劣りするものの、染料より高い耐熱性、高い耐光性を有し、使い勝手や撮像素子の信頼性の点で有利である。近時、PDA（パーソナルユースの情報端末機）、屋外用途のデジタルカメラ、ビデオカメラ、携帯電話などに撮像素子を搭載することが多くなり、このため、耐光性をはじめとして高い信頼性をもつ顔料を用いたカラーフィルタが使われることが次第に多くなってきた。

【0008】さて、高精細化、高画素化の進展とともに、受光素子上に形成するカラーフィルタのパターンも5μm×5μm、或いは3μm×3μm以下の微細なパターンが要求されている。このような微細なパターンにおいては、10μm×10μmのパターンやLCD（液

(3)

特開2002-107534

3

ったカラーフィルタを形成する硬膜処理時のパターン形状（立体形状）の崩れが大きな問題となってきた。

【0009】例えば、図7は大きさ約 $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ 、膜厚約 $1\mu\text{m}$ のマゼンタカラーフィルタの現像処理後（硬膜処理前）のパターン形状を示すものであるが、大きさが約 $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ といった微細ながらも、比較的良好的な四角い形状を保持している。しかし、同パターンを 200°C にて硬膜処理すると図9に示すようにパターン形状（立体形状）が崩れ、同時に横方向にパターン幅が広がることを確認される。

【0010】この傾向は、色により多少の差はあるものの、他の色のカラーフィルタでも同様である。図11にシアンカラーフィルタ、図13にイエローカラーフィルタの硬膜処理後のパターン形状を示したが、マゼンタカラーフィルタと類似したパターン形状の崩れが認められる。硬膜処理によるパターン形状の崩れ程度は、色によって差があり、シアン、マゼンタ、イエローの補色ではマゼンタカラーフィルタの崩れの程度が最も大きく、精度確保の点で問題である。これらの差は、図9、図11、図13の比較で確認できる。

【0011】 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 、或いは $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 以下といった微細なカラーフィルタのパターンでは、カラーフィルタのパターン間のギャップを、 $1\mu\text{m}$ 以下、場合によっては $0.1\mu\text{m}$ と小さく狭いギャップを確保する必要がある。ところが、このような微細なカラーフィルタのパターン形状（立体形状）に崩れが発生すると、混色の問題、パターンアライメント精度不良、また、カラーフィルタ膜厚が設計値からシフトすることからくる色純度の低下など多くの問題に派生してしまう欠点があった。前述したように、撮像素子の感度向上には、補色のカラーフィルタを採用すると、その効果が高い。しかしながら、補色の内、マゼンタカラーフィルタでは、図9に示すように硬膜処理によるパターン形状の崩れが特に大きく、高精細、高画素の撮像素子には不十分なところがあった。

【0012】一方、補色のカラーフィルタに用いる補色顔料となると、選択できる補色顔料の範囲が極めて狭いので、優れた分光特性を有する補色顔料は得にくく、これが補色のカラーフィルタを採用した撮像素子として優れた色再現性が得にくい理由の一つになっていた。特に、マゼンタの分光特性（色目）が不十分であり、例えば、図6に示すPINK-Eと呼ばれるマゼンタ顔料は、短波長側（ $400\sim 500\text{nm}$ ）の透過率が低く、色バランスを崩してしまう傾向にあった。また、補色のカラーフィルタに用いる染料となると、上記のように、原色のカラーフィルタに用いる染料と同様にマゼンタにおいても耐光性が極めて乏しく、高い信頼性が求められるPDA、デジタルカメラなどの用途には不十分であ

4

【発明が解決しようとする課題】本発明は、カラーフィルタのパターンが $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 以下の微細なパターンであっても、そのカラーフィルタのパターン形成工程での硬膜処理によってパターン形状（立体形状）が崩れることのない、同時に横方向にパターン幅が広がることのないカラー撮像素子の製造方法を提供することを課題とするものである。また、分光特性と耐光性の点で従来のマゼンタ染料より優れたマゼンタ顔料を用いた、上記カラー撮像素子の製造方法を提供することを課題とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、複数の受光素子と、各受光素子の光入射側に設けられた顔料を用いたカラー撮像素子の製造方法において、少なくともマゼンタカラーフィルタを設ける工程の現像処理と硬膜処理の間に紫外線露光処理を行うことを特徴とするカラー撮像素子の製造方法である。

【0015】また、本発明は、上記発明によるカラー撮像素子の製造方法において、前記マゼンタカラーフィルタに用いるマゼンタ顔料が、ローダミン構造の顔料であることを特徴とするカラー撮像素子の製造方法である。

【0016】また、本発明は、上記発明によるカラー撮像素子の製造方法において、前記ローダミン構造の顔料が、C. i. Pigment Red Rhodamineであることを特徴とするカラー撮像素子の製造方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明によるカラー撮像素子の製造方法を、その実施形態に基づいて説明する。図1は、本発明によるカラー撮像素子の製造方法によって製造されたカラー撮像素子の一例を示す部分断面図である。

【0018】図1に示すように、カラー撮像素子は、その表面に受光素子（17）、遮光層（16）、バリアー膜（19）などが形成された半導体基板（18）上に、平坦化層（14）、補色のカラーフィルタ（13Y、13M、13C）、平坦化層（15）、マイクロレンズ（10）が順次形成されたものである。図1に示すカラー撮像素子においては、補色のカラーフィルタ（13Y、13M、13C）は、各補色顔料を用い、C（シアン）、Y（イエロー）、M（マゼンタ）の順に配設されたものである。

【0019】本発明においては受光素子上に配設するC（シアン）とY（イエロー）の形成順序は逆でも良い。また、上記3色の他に、W（ホワイト）、G（グリーン）、その他の色を加えても良い。各色の構成比や配置は、目的によって変えても良い。例えば、G（グリーン）を多く加えても良いし、市松状に交互に入れても良

(4)

特開2002-107534

5

ン)、Y(イエロー)、M(マゼンタ)の4色を正方状に4個組み合わせこれを画素(受光素子は4個)としても良い。或いは、G(グリーン)をC(シアン)とY(イエロー)の2色の色重ねで作成しても良い。

【0020】パターン形状も、四角形、六角形などの多角形、あるいは円形、ストライプ、その他の形状でも良い。また、画素ピッチが粗く、開口率が大きい受光素子や受光感度の著しく高い受光素子の場合はマイクロレンズを省いた構成でも良い。また、平坦化層の一部を省いた構成でも良く、逆に、マイクロレンズ下部に層内レンズなどの他の光学機能素子を挿入した構成であっても良い。

【0021】本発明においては、現像処理と硬膜処理の間に紫外線露光処理を行うことを特徴とするものである。この紫外線露光処理を行うことによって、硬膜処理によるカラーフィルタのパターン形状(立体形状)の崩れを防ぐことができるものとなる。通常、撮像素子用カラーフィルタのフォトリソグラフィ法でのパターン形成にあたっては、良好な現像後の形状を確保するため、十分な光硬化を得るための露光量より幾分少ない露光量となる。つまり、十分な露光量では、有効パターン域外にまで光が、あるいは、光硬化が及ぶ、パターン形状の不良と同時にパターン寸法の拡大(設計寸法よりパターンが大きくなる)が生じるので好ましくない。即ち、パターン形成を優先するため、必然的に、やや少ない露光量となる。露光量がやや少ない目であることは、 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 以上の大きなカラーフィルタのパターンでは大きな影響はならないが、許容範囲の狭い $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 以下の微細なカラーフィルタのパターンでは、硬膜処理によるパターン形状の崩れにつながるものである。

【0022】現像処理後の紫外線露光処理の露光量は、用いるカラーレジストの特性、即ち、カラーレジストを構成する開始剤、ポリマー、モノマー、分散剤、分散助剤、硬化剤、顔料種、溶剤などによるので一義的に決められないが、 $5\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度、或いはこれ以上の露光量でも良い。スルーputを考慮すると、 $40\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲が好ましい。用いる紫外線は、i線、g線、h線、エキシマーの単独、或いはこれらの組み合わせ、または、これら紫外域を含む広い波長域の紫外線などであり、カラーレジストの特性に合わせて適宜選択される。こうした現像処理後の紫外線露光処理によって、パターン形状(立体形状)に崩れのない良好なカラーフィルタを得ることができる。

【0023】このような現像処理後の紫外線露光処理は、各色のカラーフィルタのパターン形成工程において行われるのが好ましいが、前述のようにマゼンタカラー

6

工程においては行われるものである。

【0024】前述、青色のカラーフィルタに用いる青色顔料の内、マゼンタ顔料に関し、本発明者らは、鋭意検討の結果、ロータミン構造の顔料(不溶化したもの)が、分光特性と耐光性の点で従来のマゼンタ染料より優れていることを見いだした。図14に、本発明者らが製作したロータミン顔料のカラーフィルタのデータを示した。実線のレファレンスは、耐光性試験を施す前の分光特性を表しているが、短波長側(400~500nm)の透過率が高く、マゼンタ顔料として優れた分光特性を有することが示されている。点線は、耐光性試験を施した後の分光特性を表しているが、 $1000\text{万lx} \cdot \text{hr}$ といった過酷な耐光性試験にも関わらず、高い耐光性を持っていることが示された。

【0025】また、図15は、本発明者らが選択したロータミン顔料であるC. I. Pigment Red Rhodamineをアクリル系樹脂に分散させたカラーフィルタの分光特性を表したものであるが、短波長側(400~500nm)の透過率が高く、マゼンタ顔料として優れた分光特性を有することが示されている。

【0026】

【実施例】以下、本発明によるカラー撮像素子の製造方法について詳細に説明する。

<実施例1>図2(イ)~(ホ)は、本発明によるカラー撮像素子の製造方法の実施例を工程順に示す説明図である。まず、受光素子(27)、遮光膜(26)、バリア膜(保護膜)(29)が形成された半導体基板(28)上に熱硬化性アクリル系の透明樹脂をスピンコートし、硬膜処理して平坦化層(24)を設けた。(図2(イ))

【0027】次に、図2(ロ)に示すように、1色目のシアンカラーフィルタ(21)をフォトリソグラフィ法で膜厚 $0.9\mu\text{m}$ にて形成した。塗布後のプレベークは、 80°C 、露光は $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、現像処理には有機アルカリを用いた。現像処理後に $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線露光処理を行い、続いて $200^\circ\text{C} \cdot 5\text{分}$ のポストベーク(硬膜処理)を行った。次に、図2(ハ)に示すように、2色目のイエローカラーフィルタ(22)を、上記シアンカラーフィルタ(21)と同様に形成した。現像処理後の紫外線露光処理の露光量は $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。また、ポストベーク(硬膜処理)条件はシアンカラーフィルタの際の条件と同様である。次に、最終色としてマゼンタカラーフィルタ(23)を、上記イエローカラーフィルタと同じプロセスで形成した。(図2(ニ))

【0028】さらに、図2(ホ)に示すように、透明樹脂による平坦化層(25)を形成した後、熱フロー性を有するノボラック系感光性樹脂を用いて、上記と同様な

(5)

特開2002-107534

7

8

(20)を形成し、カラー撮像素子を得た。上記、本発明による製造方法で制作したカラーフィルタのパターン形状を電子顕微鏡で観察したところ、図8、図10、図12に示すようにマゼンタカラーフィルタ、シアンカラーフィルタ、イエローカラーフィルタとも約 $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ の良好なパターン形状を確保することができた。

【0029】

【発明の効果】本発明は、複数の受光素子と、各受光素子の光入射側に設けられた顔料を用いたカラー撮像素子の製造方法において、少なくともマゼンタカラーフィルタを設ける工程の現像処理と硬膜処理の間に紫外線露光処理を行うので、カラーフィルタのパターンが $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 以下の微細なパターンであっても、そのカラーフィルタのパターン形成工程での硬膜処理によってパターン形状（立体形状）が崩れることのない、同時に横方向にパターン幅が広がることのないカラー撮像素子の製造方法となる。

【0030】また、本発明は、上記カラー撮像素子の製造方法において、マゼンタカラーフィルタに用いるマゼンタ顔料が、ローダミン構造の顔料、或いはC. I. Pigment Red Rhodamineであるので、分光特性と耐光性の点で従来のマゼンタ染料より優れたマゼンタ顔料を用いたカラー撮像素子の製造方法となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるカラー撮像素子の製造方法によって製造されたカラー撮像素子の一実施例を示す部分断面図である。

【図2】(イ)～(ホ)は、本発明によるカラー撮像素子の製造方法の一実施例を工程順に示す説明図である。

【図3】原色のカラーフィルタを用いた撮像素子の一例を示す部分断面図である。

【図4】原色のカラーフィルタ分光特性の説明図である。

【図5】補色のカラーフィルタ分光特性の説明図であ *

*る。

【図6】従来のマゼンタ顔料の分光特性の説明図である。

【図7】マゼンタカラーフィルタの現像処理後（硬膜処理前）のパターン形状を示す説明図である。

【図8】実施例1におけるマゼンタカラーフィルタのパターン形状の説明図である。

【図9】マゼンタカラーフィルタの硬膜処理後のパターン形状を示す説明図である。

【図10】実施例1におけるシアンカラーフィルタのパターン形状の説明図である。

【図11】シアンカラーフィルタの硬膜処理後のパターン形状を示す説明図である。

【図12】実施例1におけるイエローカラーフィルタのパターン形状の説明図である。

【図13】イエローカラーフィルタの硬膜処理後のパターン形状を示す説明図である。

【図14】ローダミン顔料を用いたカラーフィルタの耐光性の説明図である。

【図15】C. I. Pigment Red Rhodamineを用いたカラーフィルタの分光特性の説明図である。

【符号の説明】

10、20、30…マイクロレンズ

13Y、13M、13C…補色のカラーフィルタ

14、15、24、25、34、35…平坦化層

16、26、36…遮光層

17、27、37…受光素子

18、28、38…半導体基板

19、29、39…バリアー膜

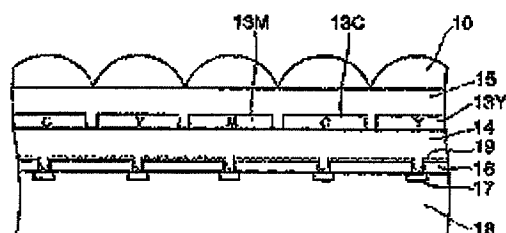
21…シアンカラーフィルタ

22…イエローカラーフィルタ

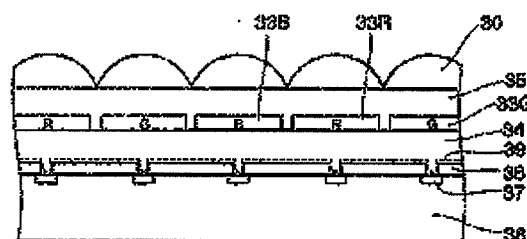
23…マゼンタカラーフィルタ

33B、33G、33R…原色のカラーフィルタ

【図1】



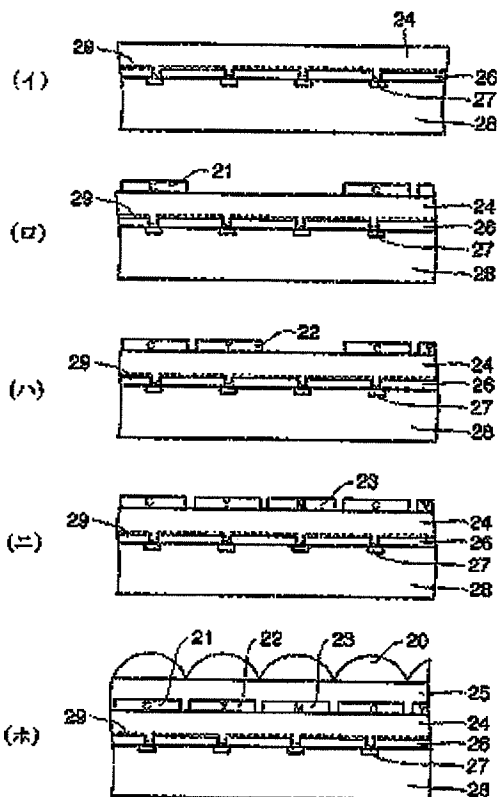
【図3】



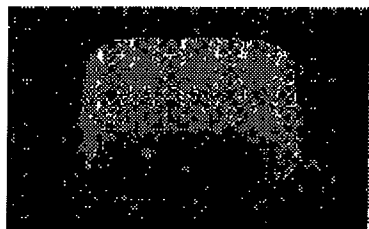
(5)

特開2002-107534

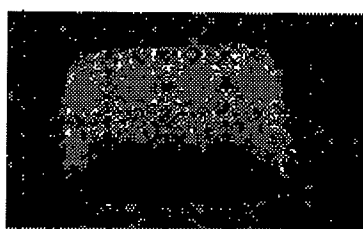
【図2】



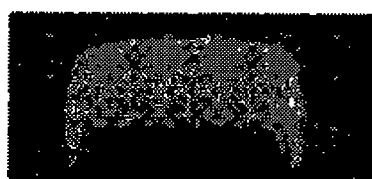
【図7】

マゼンタ
現像処理後のパターン形状

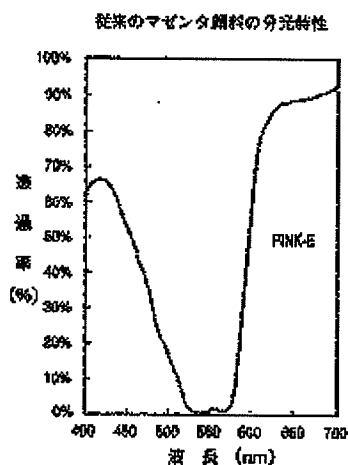
【図8】

マゼンタ
紫外線露光処理後に硬膜処理

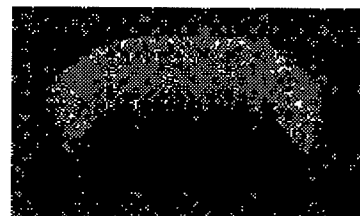
【図10】

シアン
紫外線露光処理後に硬膜処理

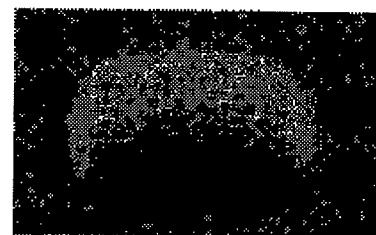
【図6】



【図9】

マゼンタ
硬膜処理後のパターン形状

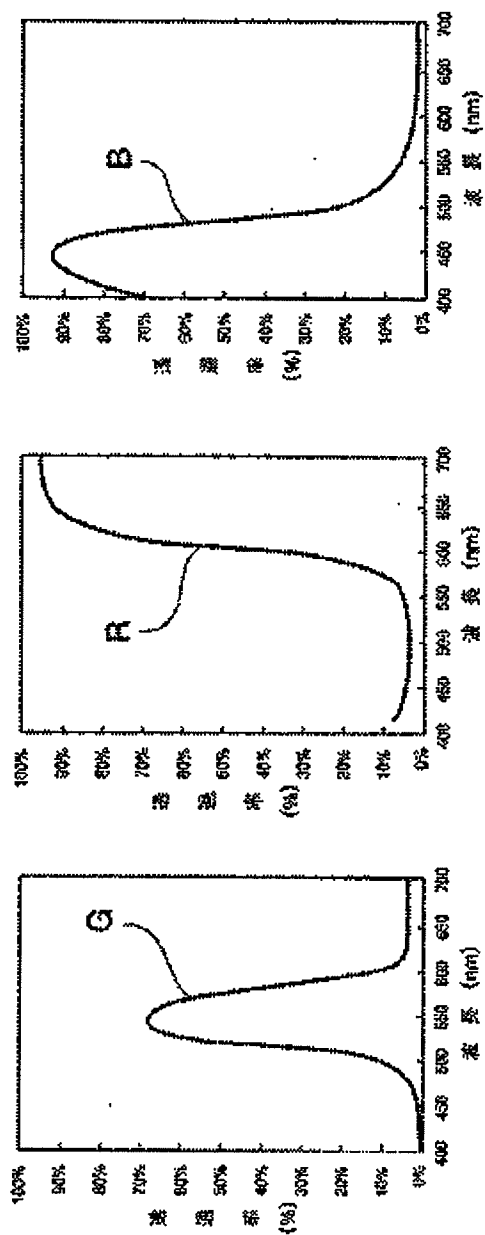
【図11】

シアン
硬膜処理後のパターン形状

(7)

特開2002-107534

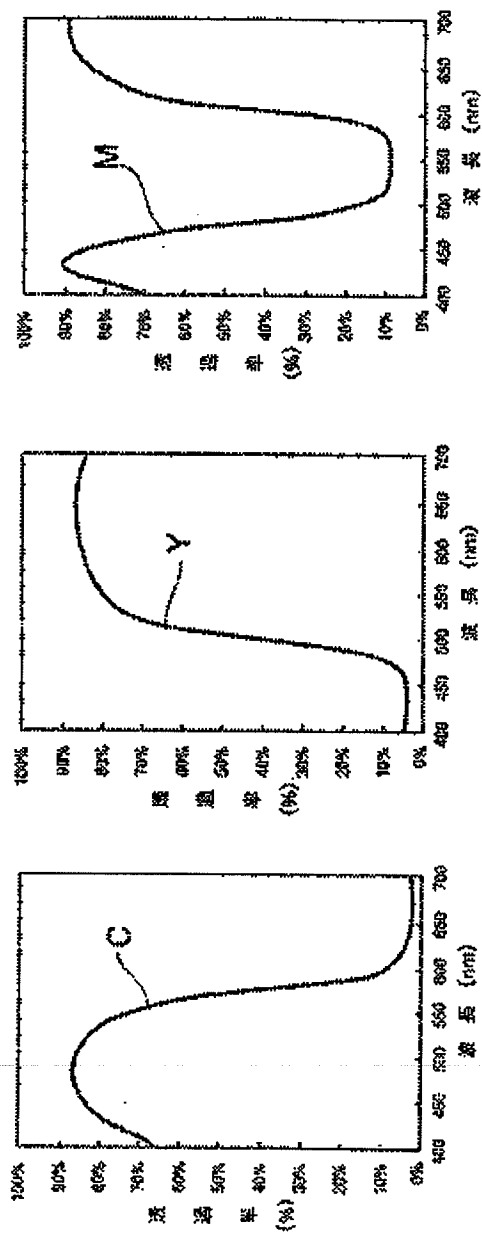
【図4】



(8)

特開2002-107534

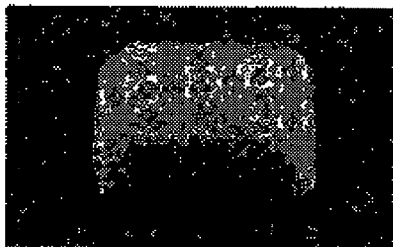
【図5】



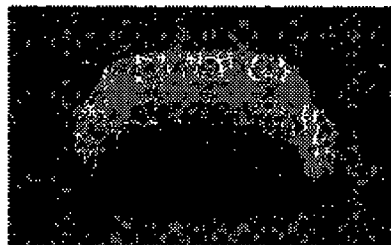
(9)

特開2002-107534

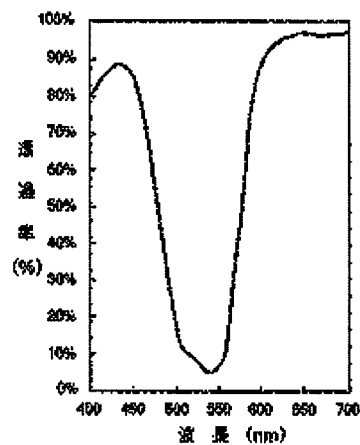
【図12】

イエロー
紫外線露光処理後に硬膜処理

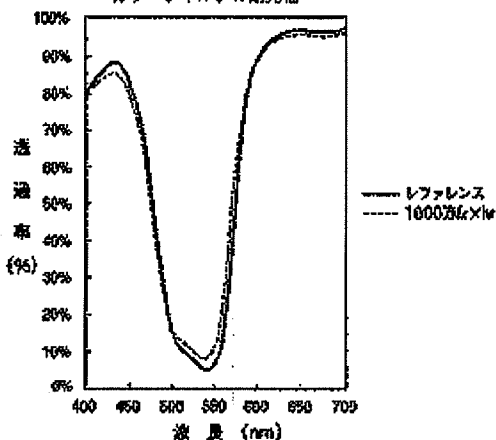
【図13】

イエロー
硬膜処理後のパターン形状

【図15】

C.I.Pig Red 81 Rhodamineを
用いたカラーフィルタの分光特性

【図14】

ローダミン染料を用いた
カラーフィルタの分光特性

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA09 AB13 AB17 AC01 AD01
 AD03 CC12 FA03 FA17 FA29
 FA30
 2H048 BA45 BA47 BA48 BB02 BB07
 BB08 BB47 CA04 CA14 CA19
 CA23
 2H096 AA09 AA27 AA28 BA20 EA02
 GA08 HA01 HA03 JA04
 4H118 AA10 AB01 BA10 BA14 CA40
 FA06 GC08 GC09 GC17 GD04